

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP00/4961



REC'D	04 SEP 2000
WIPO	PCT

4

**Bescheinigung**

Die Krupp VDM GmbH in Werdohl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Austenitische Ni-Cr-Mo-Fe-Legierung"

am 25. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 22 C 28/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. Mai 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 29 354.6

Ebert

## Austenitische Ni-Cr-Mo-Fe-Legierung

Die Erfindung betrifft eine austenitische warm- und kaltverformbare Legierung.

Bisher kommen als Werkstoffe für mechanische und zugleich korrosionschemisch stark beanspruchte Bauteile einerseits austenitische, austenitisch-ferritische, ferritische sowie ferritsch-martensitische Stähle und andererseits Nickel-Basislegierungen zum Einsatz. Die mechanische Festigkeit austenitischer Stähle ist bei etlichen Anwendungen nicht ausreichend. Nachteilig bei ferritisch-austenitischen Stählen sowie bei ferritischen und ferritsch-martensitischen Stählen ist häufig ihr schlechtes Verarbeitungsverhalten (Warmformgebung, Schweißbarkeit) und die zum Teil nur unzureichende Korrosionsbeständigkeit.

Durch die EP-B1 O 334 410 ist eine Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung bekannt geworden, die in (Masse-%) folgende Legierungselemente enthält:

22,0 bis 24,0 Chrom  
15,0 bis 16,5 Molybdän  
bis 0,3 Wolfram  
bis 1,5 Eisen  
bis 0,3 Kobalt  
bis 0,1 Silicium  
bis 0,5 Mangan  
bis 0,015 Kohlenstoff  
bis 0,4 Vanadium  
0,1 bis 0,4 Aluminium  
0,001 bis 0,4 Magnesium  
0,001 bis 0,01 Calcium

Rest Nickel, einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen

Durch die EP-B1 O 247 577 ist eine aushärtbare Chrom und Molybdän enthaltene Legierung auf Nickelbasis bekannt geworden, die (in Masse-%) folgende Legierungsbestandteile beinhaltet:

Kohlenstoff max. 0,1  
Mangan max. 5  
Silicium max. 1  
Phosphor max. 0,03  
Schwefel max. 0,03  
Chrom 16 bis 24  
Molybdän 7 bis 12  
Wolfram max. 4  
Niob 2 bis 6  
Titan 0,50 bis 2,5  
Aluminiumspuren bis 1  
Bor max. 0,02  
Zirkonium max. 0,050  
Kobalt max. 5  
Kupfer 0 bis 3  
Stickstoff max. 0,04  
Eisen max. 20

die darüber hinaus mindestens 50 % Nickel als Rest sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen beinhaltet, wobei die Summe aus Chrom und Molybdän nicht größer als 31 ist und die Summe aus Niob, Titan und Aluminium so bemessen ist, daß deren gesamter Atomgewichtsprozentsatz 3,5 bis 5 beträgt und in lösungsgeglühter und ausgehärteter Form eine 0,2 % Dehngrenze von mehr als 100 ksi (690 MN/m<sup>2</sup>) kombiniert mit einer Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion sowie gegen Spannungsrißkorrosion in einer Chlorid- und Sulfidumgebung bei erhöhten Temperaturen bis zu 260°C aufweist, ohne ein Arbeiten unterhalb ihrer Umkristallisationstemperatur zu erfordern.

Liegen extreme Korrosionsbedingungen vor, ist es für viele Einsatzgebiete notwendig auf verhältnismäßig teure Ni-Cr-Mo-Legierungen mit zum Teil auf max. 1 % limitierte Fe-Gehalte zurückzugreifen. Aber auch die im Markt etablierten Legierungen genügen nicht mehr allen Anforderungen in der heutigen chemischen und petrochemischen Verfahrenstechnik, sowie in der aktuellen Umweltschutztechnik, insbesondere dann, wenn zugleich eine hohe Streckgrenze bzw. Zugfertigkeit gefordert ist bzw. sind. Probleme entstehen

vielfach dann, wenn bekannte Legierungen als Schweißzusatzwerkstoffe, insbesondere im Bereich der Offshore-Technik, zum Einsatz gelangen, wo überwiegend 6-Mo-Stähle, Duplex- und Superduplexstähle verschweißt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung bereitzustellen, die insbesondere für extreme Korrosionsbedingungen einsetzbar ist und gleichzeitig eine außergewöhnlich hohe Streckgrenze bzw. Zugfertigkeit aufweist. Die Legierung soll eine hohe Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion sowie abtragende Korrosion aufweisen und soll darüber hinaus ohne Probleme herstellbar und verarbeitbar sein. Aus diesem Grund muß die geforderte Festigkeit der Legierung bereits im lösungsgeglühten bzw. weichgeglühten Zustand vorliegen, so daß auf eine weitere Aushärte-Wärmebehandlung verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine austenitische warm- und kaltverformbare Legierung zum Einsatz in wäßrigen, chloridhaltigen oxidierenden Medien, bestehend aus folgenden Legierungselementen (in Masse-%):

Cr	18,0 – 21,0
Fe	12,0 – 16,0
Mo	9,0 – 13,0
Co	max. 1,0
W	0,5 – 2,5
C	max. 0,025
N	0,05 – 0,25
Mn	max. 0,50
Si	max. 0,50
Ti	max. 0,02
Nb	0,05 – 0,5
Cu	max. 0,3
P	max. 0,010
Al	0,05 – 0,5
S	max. 0,005
Mg	0,005 – 0,030
Ca	0,001 – 0,01

V max. 0,5  
B max. 0,005  
Zr 0,001 – 0,030

Rest Nickel, einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

Eine bevorzugte Legierung wird gebildet aus folgenden Legierungselementen (in Masse-%):

Cr 19,0 – 20,0  
Fe 13,0 – 15,0  
Mo 10,0 – 12,0  
Co max. 1,0  
W 1,0 – 2,0  
C max. 0,020  
N 0,05 – 0,15  
Mn max. 0,50  
Si max. 0,50  
Ti max. 0,02  
Nb 0,1 – 0,3  
Cu max. 0,3  
P max. 0,010  
Al 0,10 – 0,35  
S max. 0,005  
Mg 0,006 – 0,020  
Ca 0,001 – 0,005  
V max. 0,30  
B max. 0,002  
Zr 0,005 – 0,025

Rest Nickel einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

Vorzugsweise werden die Summengehalte aus Aluminium + Titan auf max. 0,30 (in Masse-%) beschränkt. Gleiches gilt für die Summengehalte aus Niob + Tantal, die ebenfalls auf max. 0,30 (in Masse-%) eingestellt werden.

Die Anhebung des Eisengehaltes der erfindungsgemäßen Legierung auf (in Masse-%) 13 bis 15 führt einerseits zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit und Verformbarkeit, andererseits jedoch auch zu einer erheblichen Kostensenkung aufgrund des geringeren Metallpreises und der Absenkung der

Fertigungskosten. Im Gegensatz zu der allgemeinen Auffassung, wonach für Auftragsschweißungen mit Ni-Cr-Mo-Legierungen auf un- oder niedriglegierten Stählen Eisengehalte < 1 % benötigt werden, d.h. eine Eisenaufmischung im Schweißgut wird weitestgehend verhindert, zeigt sich an vergleichenden Untersuchungen der erfindungsgemäßen Legierung A und der Vergleichslegierung B, die als Schweißzusatz für ein- und zweilagige Auftragsschweißungen auf St-52 verwendet wurden, daß der Eisengehalt der mit der erfindungsgemäßen Legierung A durchgeführten Auftragsschweißung sogar niedriger ist, als bei der Auftragsschweißung der Vergleichslegierung B. Dies ist in Figur 1 verdeutlicht.

Elemente	1-lagig		2-lagig	
	Leg. A	Leg. B	Leg. A	Leg. B
Ni	Rest	30	Rest	41,5
Cr	12,2	11	16,5	14,5
Mo	6,55	4,2	9,1	6
Fe	47,9	52,5	28,1	35
W	0,75	n.b.	1,13	n.b.

Figur 1: Chemische Analysen der Auftragsschweißungen mit der erfindungsgemäßen Legierung A sowie mit der Vergleichslegierung B auf St-52.

Die chemische Zusammensetzung (Masse-%) der Vergleichslegierung B stellt sich wie folgt dar:

Cr: 22,0  
 Fe: 3,0  
 C: 0,025  
 Mn: 0,40  
 Si: 0,40  
 Mo: 8,0  
 Co: 1,0  
 Al: 0,40  
 Ti: 0,40  
 Nb: 3,5  
 P: 0,010

S: 0,010

Die Absenkung des Niob-Gehaltes der erfindungsgemäßen Legierung A auf (in Masse-%) vorzugsweise 0,1 bis 0,3 bewirkt eine weitaus bessere Schweißbarkeit als bei der Vergleichslegierung B.

Des weiteren wird hierdurch auch eine fehler- und ausscheidungsfreie, mechanische hochbelastbare Schweißverbindung mit hochstickstoffhaltigen Duplex- und Superduplexstählen erst möglich.

Die Anhebung des Molybdän-Gehaltes der erfindungsgemäßen Legierung A auf (in Masse-%) 10 bis 12, sowie die Erhöhung des W-Gehaltes auf (in Masse-%) 1 bis 2, führt im Vergleich zu Legierung B zu einer erhöhten Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit, wie dies durch Figur 2 dokumentiert wird.

Im Gegensatz zu der Lehre der EP-B1 O 247 577, wonach Stickstoffgehalte bis zu 0,04 % zugelassen werden und keine genauere Spezifikation bezüglich des Stickstoffeinflusses vorgenommen wird, zeigte sich in den Untersuchungen zum Einfluß des Stickstoffes in der erfindungsgemäßen Legierung A, daß Stickstoff einerseits die Streckgrenze und die Zugfestigkeit, andererseits die Spaltkorrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung A deutlich erhöht. In Figur 3 ist dies beispielhaft anhand der Zugfestigkeit  $R_m$  über dem Stickstoffgehalt und in Figur 4 anhand der Streckgrenze  $R_{p0,2}$  über dem Stickstoffgehalt für die erfindungsgemäße Legierung A eingetragen. Die Streckgrenze wird um ca. 30 %, die Zugfestigkeit um ca. 20 % erhöht.

Die Erhöhung der Spaltkorrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung durch die Zugabe von Stickstoff wird in Figur 5 deutlich. Nach dem Stand der Technik wird die Spaltkorrosionsbeständigkeit gemäß ASTM G48, Methode D sowie in „Grüner Tod“-Lösung (7 %  $H_2SO_4$ , 3 % HCl, 1 %  $FeCl_3$ , 1

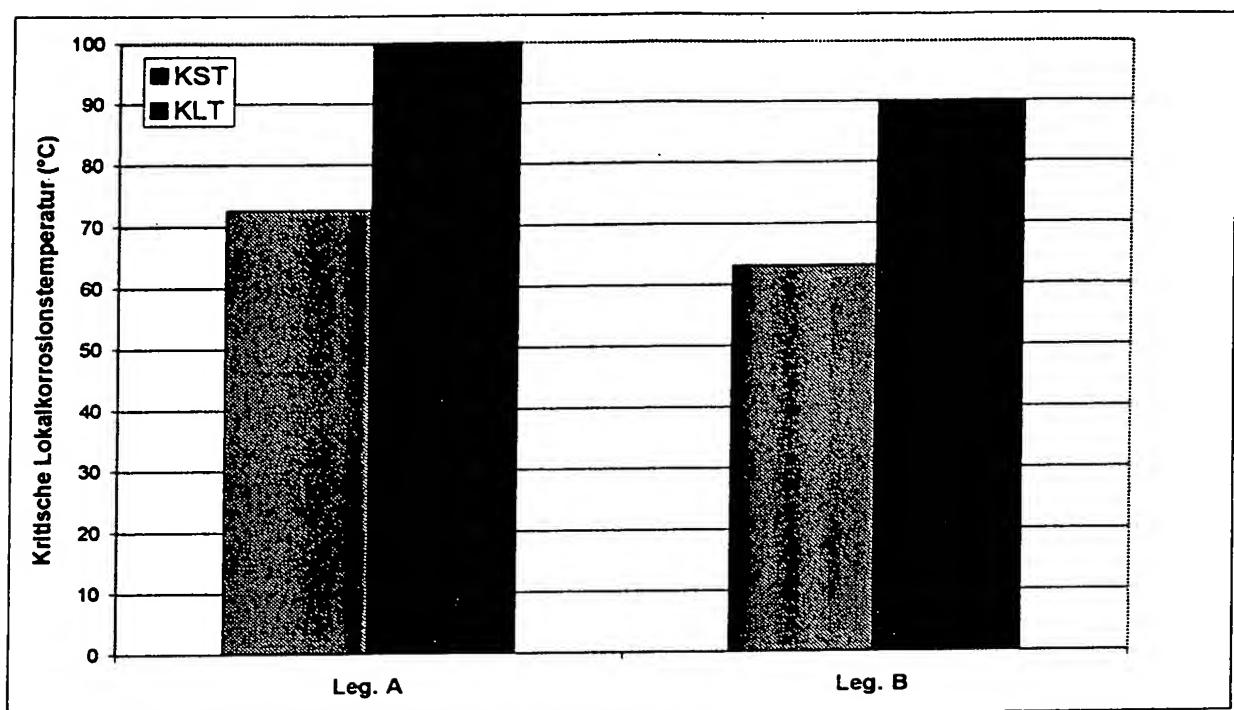
% CuCl<sub>2</sub>) bestimmt. Die kritische Spaltkorrosionstemperatur steigt bei beiden Prüfungen mit zunehmendem Stickstoffgehalt an.

Die Legierung gemäß vorliegender Erfindung findet Anwendung als Schweißzusatzwerkstoff in der Offshore-Industrie, insbesondere für Verbindungsschweißungen längsnahtgeschweißter Rohre aus 6-Mo-Stählen, Duplex- und Superduplexstählen.

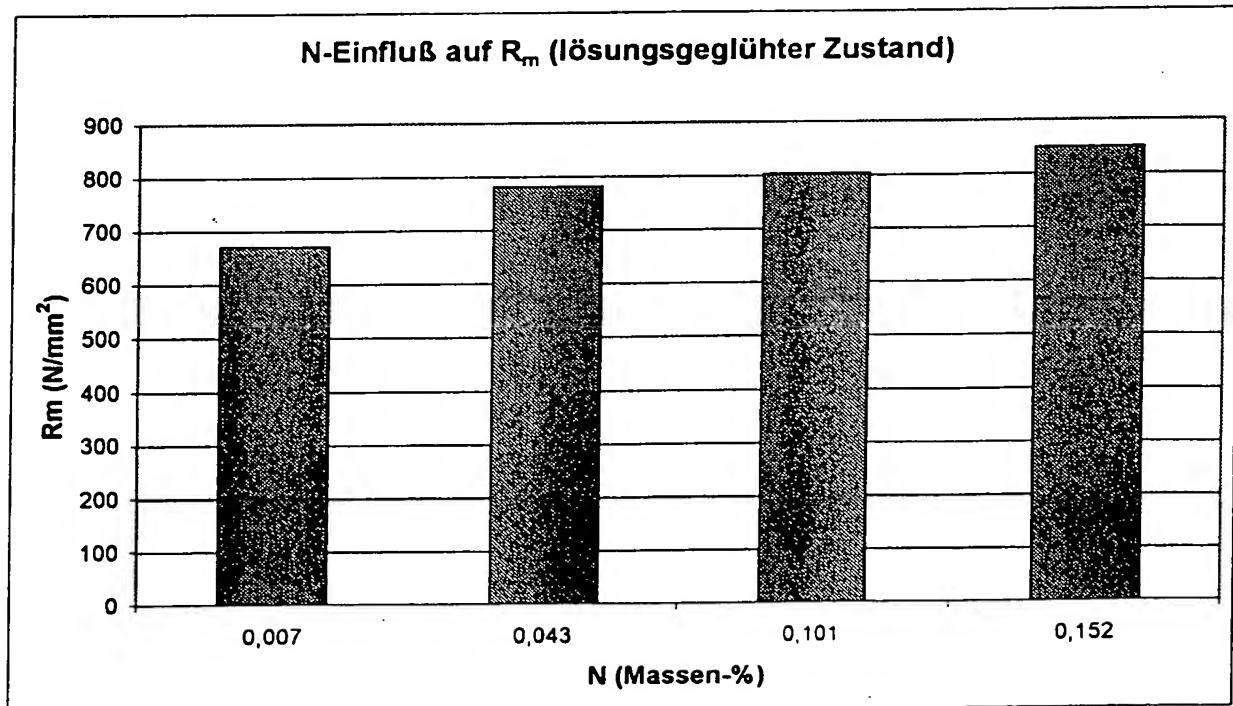
Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Legierung als Schweißzusatzwerkstoff für Auftragsschweißungen, insbesondere für Flansche im Offshore-Bereich oder Boiler-Rohre in Müllverbrennungsanlagen einzusetzen.

Schließlich ist es auch möglich, die erfindungsgemäße Legierung als Auftragsschweißband im Anlagenbau einzusetzen und sie darüber hinaus in Gaskanälen von Rauchgasentschwefelungsanlagen zu verwenden.

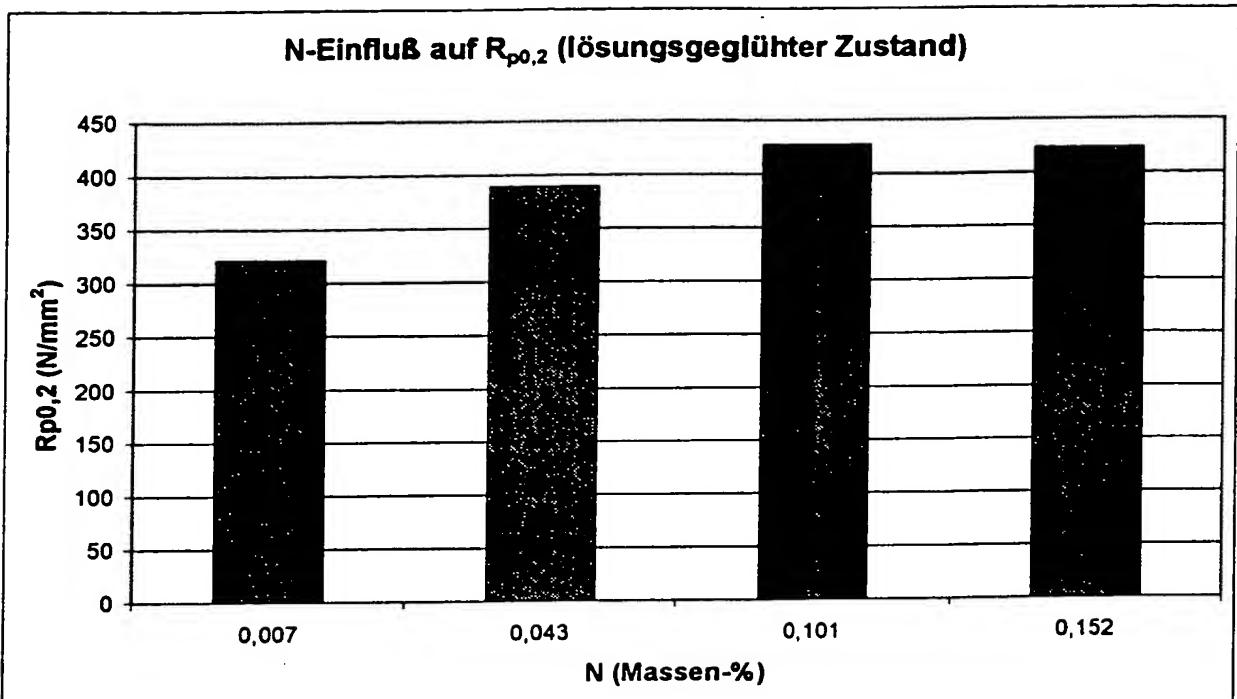
Die erfindungsgemäße Legierung kann einem weiteren Gedanken der Erfindung gemäß aus Schrotten vorgebbarer Legierungszusammensetzungen erschmolzen werden, so daß sich die in den gegenständlichen Ansprüchen definierten engen Spreizungen der einzelnen Legierungselemente einstellen.



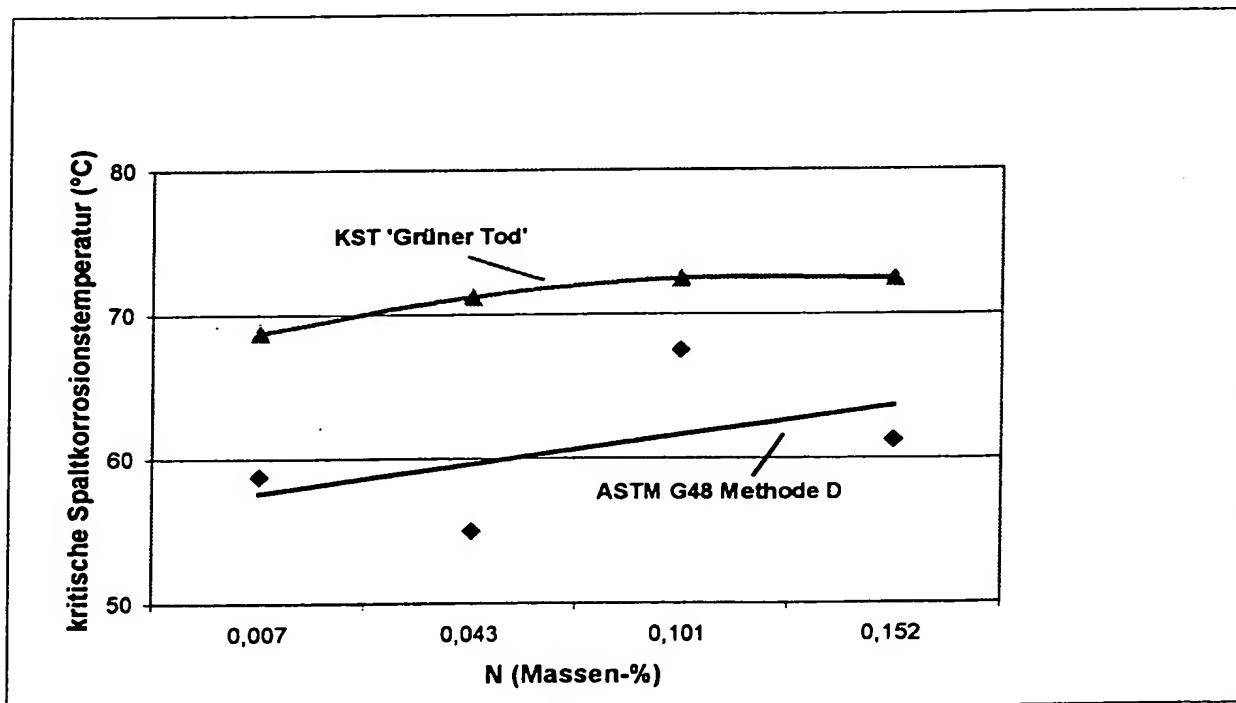
**Figur 2:** Kritische Loch- und kritische Spaltkorrosionstemperatur der erfundungsgemäßen Legierung A und der Vergleichslegierung B nach Prüfung in „Grüner-Tod“-Lösung.  
(7%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 %  $\text{HCl}$ ; 1 %  $\text{FeCl}_3$ ; 1 %  $\text{CuCl}_2$ )



**Figur 3:** Einfluß des Stickstoffs auf die Zugfestigkeit der erfundungsgemäßen Legierung A



Figur 4: Einfluß des Stickstoffs auf die Streckgrenze der erfindungsgemäßen Legierung A



Figur 5: Einfluß des Stickstoffs auf die Spaltkorrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierung A. (Prüfung gemäß ASTM G 48, Methode D, sowie im „Grünen Tod“ (7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3% HCl; 1% FeCl<sub>3</sub>; 1% CuCl<sub>2</sub>))

### Patentansprüche

1. Austenitische warm- und kaltverformbare Legierung zum Einsatz in wässrigen, chloridhaltigen oxidierenden Medien, bestehend aus folgenden Legierungselementen (in Masse-%):

Cr	18,0 bis 21,0
Fe	12,0 bis 16,0
Mo	9,0 bis 13,0
Co	max. 1,0
W	0,5 bis 2,5
C	max. 0,025
N	0,05 bis 0,25
Mn	max. 0,50
Si	max. 0,50
Ti	max. 0,02
Nb	0,05 bis 0,5
Cu	max. 0,3
P	max. 0,010
Al	0,05 bis 0,5
S	max. 0,005
Mg	0,005 bis 0,030
Ca	0,001 bis 0,01
V	max. 0,5
B	max. 0,005
Zr	0,001 bis 0,030

Rest Nickel, einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.

2. Legierung nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch folgende Legierungselemente (in Masse-%):

Cr	19,0 bis 20,0
Fe	13,0 bis 15,0
Mo	10,0 bis 12,0
Co	max. 1,0
W	1,0 bis 2,0
C	max. 0,020
N	0,05 bis 0,15

Mn	max. 0,50
Si	max. 0,50
Ti	max. 0,02
Nb	0,1 bis 0,3
Cu	max. 0,3
P	max. 0,010
Al	0,10 bis 0,35
S	max. 0,005
Mg	0,006 bis 0,020
Ca	0,001 bis 0,005
V	max. 0,30
B	max. 0,002
Zr	0,005 bis 0,025

Rest Nickel, einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe (in Masse-%) aus Al + Ti max. 0,30 beträgt.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe (in Masse-%) aus Nb + Ta max. 0,30 beträgt.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der beanspruchten Legierungszusammensetzung dieselben Schrottmaterialien eingesetzt werden.
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere drei Schrottmaterialien unterschiedlicher Mischungsverhältnisse miteinander kombiniert werden.
7. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Wirksumme  $WS = \% Cr + 3 [\% Mo + 0,5 \% W] + 16 \% N \geq 54$  eingestellt wird.

8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Streckgrenze  $R_{p0,2}$  von mindestens 400 N/mm<sup>2</sup> im lösungsgeglühten Zustand eingestellt wird.
9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination von WS  $\geq 54$  mit  $R_{p0,2} \geq 400$  N/mm<sup>2</sup> im lösungsglühten Zustand eingestellt wird.
10. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Schweißzusatzwerkstoff in der Offshore-Industrie, insbesondere für Verbindungsschweißungen längsnahtgeschweißter Rohre aus 6-Mo-Stählen, Duplex- und Superduplexstählen.
11. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Schweißzusatzwerkstoff für Auftragsschweißungen, insbesondere für Flansche im Offshore-Bereich oder Boiler-Rohre in Müllverbrennungsanlagen.
12. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Auftragsschweißband im Anlagenbau.
13. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Gaskanälen von Rauchgasentschwefelungsanlagen.

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Austenitische warm- und kaltverformbare Legierung zum Einsatz in wäßrigen, chloridhaltigen oxidierenden Medien, bestehend aus folgenden Legierungselementen (in Masse-%):

Cr	18,0 bis 21,0
Fe	12,0 bis 16,0
Mo	9,0 bis 13,0
Co	max. 1,0
W	0,5 bis 2,5
C	max. 0,025
N	0,05 bis 0,25
Mn	max. 0,50
Si	max. 0,50
Ti	max. 0,02
Nb	0,05 bis 0,5
Cu	max. 0,3
P	max. 0,010
Al	0,05 bis 0,5
S	max. 0,005
Mg	0,005 bis 0,030
Ca	0,001 bis 0,01
V	max. 0,5
B	max. 0,005
Zr	0,001 bis 0,030

Rest Nickel, einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen.